

Hydraulic binder lengthening processing times and shortening hardening times

CB

Patent number: DE4342407
Publication date: 1995-06-14
Inventor: OBERSTE-PADTBERG RUEDIGER DR R (DE)
Applicant: ARDEX GMBH (DE)
Classification:
- International: C04B28/00; C04B28/06; C04B28/14; C04B28/04;
C04B28/12; E04F13/02; C04B28/00
- european: C04B7/32, C04B11/30, C04B28/06
Application number: DE19934342407 19931213
Priority number(s): DE19934342407 19931213

Abstract of DE4342407

Hydraulic binder consisting of a mixt. of iron-contg. high alumina cement, calcium sulphate, Portland cement and opt. calcium hydroxide is novel in that the iron-contg. high alumina cement contains $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ in an amt. lower than 5 wt. %.



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 42 407 A 1

②① Aktenzeichen: P 43 42 407.4
②② Anmeldetag: 13. 12. 93
②③ Offenlegungstag: 14. 6. 95

⑥① Int. Cl. 6:
C 04 B 28/00
C 04 B 28/06
C 04 B 28/14
C 04 B 28/04
C 04 B 28/12
E 04 F 13/02
// C 04 B 28/00

CB

DE 43 42 407 A 1

⑦① Anmelder:
Ardex GmbH, 58453 Witten, DE

⑦④ Vertreter:
Knauf, R., Dipl.-Ing.; Werner, D., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;
Schippan, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Thielmann, A.,
Dipl.-Ing.; Minderop, R., Dr.rer.nat.; Simons, J.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 40472 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Oberste-Padtberg, Rüdiger, Dr.rer.nat., 42111
Wuppertal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥④ Hydraulisches Bindemittel und seine Verwendung

⑥⑦ Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel, bestehend aus einer Mischung aus eisenhaltigem Tonerdezement, Calciumsulfat, Portlandzement und ggf. Calciumhydroxid, und seine Verwendung, welches geeignet ist, bei der Verwendung in pulverförmigen Baustoffen wie Fliesen- und Belagsklebern, Spachtelmassen, Estrichen o. dgl. einerseits deren Verarbeitungszeit (Ruheperiode) zu verlängern und andererseits deren anschließende Aushärtungszeit (Hydratation) zu verkürzen, und zwar dadurch, daß der eisenhaltige Tonerdezement einen Gehalt an $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ von kleiner 5 Gew.-% aufweist.

DE 43 42 407 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 95 508 024/329

6/33

BEST AVAILABLE COPY

DE 43 42 407 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel, bestehend aus einer Mischung aus eisenhaltigem Tonerdezement, Calciumsulfat, Portlandzement und ggf. Calciumhydroxid.

- 5 Pulverförmige Baustoffe wie beispielsweise Spachtelmassen, Estriche, Kleber od. dgl., welche nach deren Verarbeitung beschleunigte Hydratations- und Trocknungseigenschaften aufgrund hauptsächlich kristalliner Bindung des verwendeten Anmachwassers besitzen sollen, werden mit speziellen Bindemitteln, den sogenannten Rapidbindemitteln, formuliert. Diese hydraulischen anorganischen Bindemittel bestehen aus eisenhaltigem Tonerdezement, Calciumsulfat, Portlandzement und meist geringen Anteilen an Calciumhydroxid. Unter eisenhaltigem Tonerdezement wird nachfolgend ein Tonerdezement mit einem Eisengehalt von größer 2,5 Fe₂O₃ Gew.-% äquivalent verstanden.

- 10 Die jeweils gewünschten Eigenschaften der unterschiedlichen Baustoffe, wie z. B. Verlaufseigenschaften des Frischmörtels, Beschleunigung oder Verzögerung der Abbindung, Maximierung der Festigkeiten, Erhöhung der Verformbarkeit des abgeordneten Produktes etc., werden über entsprechende Zusätze gesteuert. Diese Maßnahmen sind seit langem bekannt und beispielsweise in der DE-OS 21 21 695, der DE-OS 22 12 843 oder der DE-AS 25 34 564 beschrieben.

Dabei soll das verwendete Bindemittelgemisch möglichst die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- 20 1. einen möglichst geringen Wasseranspruch zur Erreichung einer gegebenen Konsistenz,
2. nach dem Vermischen mit Wasser über einen einstellbaren Zeitraum eine möglichst geringe Erhöhung der Viskosität des Baustoffes,
3. eine möglichst spontane Festigkeitsentwicklung im Anschluß an die Verarbeitung,
4. eine hohe Festigkeitsentwicklung, unabhängig von der Lagerungstemperatur zwischen 5°C und 30°C und
25 5. eine feste Bindung des zugegebenen Anmachwassers möglichst innerhalb von 24 Stunden durch Bildung von Hydraten.

- Bei der Formulierung eines Bindemittels der eingangs genannten Art spielt die Beschaffenheit und Qualität der Rohstoffe (eisenhaltiger Tonerdezement, Portlandzement und Calciumsulfat) eine herausragende Rolle. Die Eigenschaften des mit einem solchen Bindemittel formulierten Baustoffes werden insbesondere durch die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des verwendeten eisenhaltigen Tonerdezementes beeinflusst. Eisenhaltige Tonerdezemente bestehen aus den Hauptphasen Monocalciumaluminat (CaO · Al₂O₃) und Calciumaluminumsilikat oder Gehlenit (2 CaO · Al₂O₃ · SiO₂) sowie Mayenit (12 CaO · 7 Al₂O₃), sowie Glas als Nebenphasen, in welche unterschiedliche Gehalte an Eisen eingebaut sein können.

- Es ist ferner bekannt, daß bei der Verwendung von eisenhaltigen Tonerdezementen in Suspensionen, Spachtelmassen, Mörteln und Betonen bei gleicher Mahlfineinheit ein Gehalt an 12 CaO · 7 Al₂O₃ von mehr als 5 Gew.-%, verglichen mit solchen auf der Basis von mayenitarmer oder -freien, eisenhaltigen Tonerdezementen, zu einer Beschleunigung der Aushärtung dieser Produkte führt (I.N. CHAKRABORTY, S. NARAYANAN, D. VENKATESWARAN, S.K. BISWAS, A.K. CHATTERJEE: Effect of Morphology on the Hydration Characteristics of High Alumina Cements; in: Calcium Aluminate Cements, Proceedings of the International Symposium, Queen Mary and Westfield College, London, Mangabhai (Editor), PP 17-26 (1990). Das bedeutet also, daß eisenhaltige Tonerdezemente mit geringen Anteilen an 12 CaO · 7 Al₂O₃ als reaktionsträge angesehen werden.

- Diese Reaktionsträgheit wird anhand der Erhärtungscharakteristik von Suspensionen, hergestellt aus eisenhaltigen Tonerdezement mit unterschiedlichen Gehalten an 12 CaO · 7 Al₂O₃ und einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,21 : 1 besonders deutlich. Verglichen werden zwei gleichformulierte Suspensionen, deren Gehalt an 12 CaO · 7 Al₂O₃ einerseits 7,5 Gew.-% und andererseits 2,5 Gew.-% beträgt. Betrachtet man die Erhärtungsgeschwindigkeit beider Suspensionen anhand der sogenannten ersten und zweiten Vicatzeit (entsprechend DIN 1164), so fällt auf, daß die Formulierung mit dem höheren Gehalt an 12 CaO · 7 Al₂O₃ die erste Vicatzeit nach 260 min und die zweite Vicatzeit nach 355 min erreicht. Demgegenüber benötigt eine Suspension mit einem Gehalt an 12 CaO · 7 Al₂O₃ von 2,5 Gew.-% für die erste Vicatzeit 342 min und für die zweite Vicatzeit 401 min.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein hydraulisches Bindemittel der eingangs genannten und zuvor näher beschriebenen Art zur Verfügung zu stellen, welches geeignet ist, bei der Verwendung in pulverförmigen Baustoffen wie Fliesen- und Belagsklebern, Spachtelmassen, Estrichen od. dgl. einerseits deren Verarbeitungszeit (Ruheperiode) zu verlängern und andererseits deren anschließende Aushärtungszeit (Hydratation) zu verkürzen.

- 55 Diese Aufgabe wird bei einem hydraulischen Bindemittel nach dem Oberbegriff von Anspruch 1 dadurch gelöst, daß der eisenhaltige Tonerdezement einen Gehalt an 12 CaO · 7 Al₂O₃ von kleiner 5 Gew.-% aufweist.

- Erstaunlicherweise hat sich gezeigt, daß das Verhalten der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische durch eine Minimierung des Gehaltes an 12 CaO · 7 Al₂O₃ im eingesetzten eisenhaltigen Tonerdezement positiv beeinflusst wird. Wie bereits beschrieben werden Bindemittelgemische dieser Art besonders dort eingesetzt, wo eine schnelle Hydratation, d. h. Erhärtung und Trocknung eines mit Wasser versetzten pulverförmigen und/oder körnigen Baustoffes gewünscht ist. Bevor die Hydratation einsetzt, soll jedoch ein zur Anwendung ausreichender Zeitraum zur Verfügung gestellt werden, die sogenannte Ruheperiode, in der sich die rheologischen Eigenschaften des Frischmörtels möglichst nicht verändern sollen, um eine gleichbleibende Verarbeitbarkeit des jeweiligen Produktes zu gewährleisten. Die Ruheperiode wird im allgemeinen als Verarbeitungszeit bezeichnet.

- 65 Erfindungsgemäß ist also zur Optimierung der Bindemittelmischung die Verwendung eines eisenhaltigen Tonerdezementes mit einem möglichst geringen Anteil an 12 CaO · 7 Al₂O₃ anzustreben. Die gezielte Einstellung des jeweils gewünschten Gehaltes an 12 CaO · 7 Al₂O₃ eines eisenhaltigen Tonerdezementes, welcher durch Aufschmelzung einer geeigneten Rohmehlmischung und anschließender kontrollierter Abkühlung herge-

DE 43 42 407 A1

stellt wird, ist in der von der Anmelderin hinterlegten Patentanmeldung P 43 30 596.2 beschrieben. Insofern wird auf den dortigen Offenbarungsgehalt voll inhaltlich Bezug genommen. Alternativ zu diesem Verfahren ist dem Fachmann jedoch auch das Sintern von entsprechenden Rohmehlmischungen zur Herstellung von eisenhaltigen und $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ -armen Tonerdezementen bekannt.

Nach einer weiteren Lehre der Erfindung wird ein Bindemittel mit dem folgenden Mischungsverhältnis vorgeschlagen:

— eisenhaltiger Tonerdezement:	40 bis 70 Gew.-%,	
— Calciumsulfat:	10 bis 40 Gew.-%,	
— Portlandzement:	0,5 bis 20 Gew.-% und	10
— Calciumhydroxid:	0 bis 5 Gew.-%	

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann der Calciumsulfatanteil aus Calciumsulfatdihydrat, also Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), Calciumsulfathalbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (CaSO_4) bzw. aus deren Mischungen bestehen.

Das erfindungsgemäße Bindemittel kann zur Formulierung von pulverförmigen Spachtelmassen, Estrichbindemitteln, Belagsklebern oder Dünnbettmörteln eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Bindemittel und seine Verwendung soll anhand mehrerer Beispiele nachfolgend näher erläutert werden.

Beispiel 1

Zwei Spachtelmassen, bestehend aus:

— 30 Gew.-% Rapidbindemittel,		25
— 10 Gew.-% Kreide,		
— 55 Gew.-% Quarzmehl,		
— 4 Gew.-% Polyvinylacetat-Dispersionspulver sowie		
— 1 Gew.-% eines üblichen Verlaufshilfsmittels aus der Gruppe Kasein, Melaminsulfonat, Naphthalinsulfonat u. a.,		30

wobei das Rapidbindemittel aus:

— 68 Gew.-% eisenhaltigem Tonerdezement,		35
— 25 Gew.-% $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$,		
— 6 Gew.-% Portlandzement und		
— 1 Gew.-% Calciumhydroxid		

besteht, werden unter Verwendung eines eisenhaltigen Tonerdezementes mit einem Gehalt an $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ von 7,5 Gew.-% (S1) und 2,5 Gew.-% (S2) hergestellt. Diese beiden Massen werden mit 25 Gew.-% Wasser (bezogen auf Pulvermasse) zu einer fließfähigen Konsistenz angerührt. Die an diesen beiden Spachtelmassen ermittelten anwendungstechnischen Eigenschaften werden in Tabelle 1 festgehalten.

Tabelle 1

	S1	S2
Verlaufsende (nach min)	43	136
1. Vicatzeit (min)	85	159
2. Vicatzeit (min)	157	169

Es zeigt sich also, daß die Mischung, welche mit Hilfe des eisenhaltigen Tonerdezementes mit einem Gehalt an $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 2,5 Gew.-% bezüglich der Verarbeitungszeit und der Erhärtungsgeschwindigkeit der mit 7,5 Gew.-% $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ in der Weise überlegen ist, daß diese eine deutlich verlängerte Verarbeitungszeit aufweist und die anschließende Aushärtung beschleunigt ist. Während die Verarbeitungszeit der Mischung S2 mehr als dreimal so lang ist wie die der Mischung S1, wird die erste Vicatzeit bereits 23 min nach

DE 43 42 407 A1

Verlaufsende und die zweite Vicatzeit 10 min nach der ersten Vicatzeit erreicht. Demgegenüber benötigt die Mischung S1 bis zum Erreichen der ersten Vicatzeit 42 min nach dem Verlaufsende und weitere 72 min nach der ersten Vicatzeit zum Erreichen der zweiten Vicatzeit.

Beispiel 2

Zwei Estrichrapidbindemittel werden unter Verwendung eisenhaltiger Tonerdezemente ($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte: 7,5 Gew.-% und 2,5 Gew.-%) nach der folgenden Rezeptur formuliert:

- 65 Gew.-% eisenhaltiger Tonerdezement,
- 12 Gew.-% Portlandzement,
- 22 Gew.-% $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$,
- 0,25 Gew.-% Soda und
- 0,75 Gew.-% Zitronensäure.

Hieraus werden zwei Estrichmörtel, E1 und E2, hergestellt (Streckungsverhältnis = 1 : 4, Wasser/Zement-Faktor = 0,41). Während E1 mit Hilfe eines eisenhaltigen Tonerdezementes mit 7,5 Gew.-% $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ hergestellt wird, beträgt der Gehalt dieses Minerals in dem in E2 verwendeten eisenhaltigen Tonerdezement 2,5 Gew.-%. Die anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Estrichmörtel sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	E1	E2
1. Vicat-Zeit (min)	45	84
2. Vicat-Zeit (min)	86	93
DF (N/mm^2) 1 d, 20°C	17,9	29,6
DF (N/mm^2) 1 d, 5°C	12,2	24,9

Auch hier zeigt sich, daß eine Minimierung der Gehalte an $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ in dem eingesetzten eisenhaltigen Tonerdezement die Eigenschaften des Estrichmörtels günstig beeinflusst. Die zeitliche Differenz zwischen der ersten und zweiten Vicatzeit beträgt bei der $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ -armen Mischung E2 lediglich 9 min, dagegen benötigt die Mischung E1 41 min.

Interessant ist ferner die erreichte Druckfestigkeit, gemessen nach 24 h. Sie beträgt bei der Mischung E2 $29,6 \text{ N/mm}^2$ und bei der Mischung E1 $17,9 \text{ N/mm}^2$ bei einer Temperatur von 20°C . Dieses Verhältnis wird bei einer niedrigen Temperatur noch deutlich verbessert, bei 5°C ist die Druckfestigkeit der Mischung E2 mit $24,9 \text{ N/mm}^2$ mehr als doppelt so groß als die Druckfestigkeit der Mischung E1 von $12,2 \text{ N/mm}^2$.

Beispiel 3

Ein pulverförmiger Bodenbelags- und Fliesenkleber wird unter Verwendung der beiden in den Beispielen 1 und 2 verwendeten eisenhaltigen Tonerdezementen nach folgender Rezeptur formuliert:

- eisenhaltiger Tonerdezement: 26 Gew.-%
- Portlandzement: 4 Gew.-%
- $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$: 9 Gew.-%
- Vinylacetat-Copolymer-Dispersionspulver: 30 Gew.-%
- Kalksteinschlacke: 30 Gew.-%
- Verzögerer/Verflüssiger: 1 Gew.-%

Ein solcher Kleber wird vor seiner Verwendung mit ca. 30 Gew.-% Wasser angemischt. In diesem Fall dient das anorganische Bindemittel (Portlandzement, eisenhaltiger Tonerdezement, Calciumsulfat) zur festen Bindung des Wassers in Hydratform, was somit zu einer beschleunigten Trocknung und damit verbundenen beschleunigten Klebewirkung dieses Produktes führt. Auch für diese Produkte zeigt sich, daß die Verwendung eines 12

DE 43 42 407 A1

CaO · 7 Al₂O₃-reduzierten Tonerdezementes zu einer Verlängerung der Verarbeitungszeit und anschließend zu einer Beschleunigung der Trocknung des Produktes führt.

Patentansprüche

1. Hydraulisches Bindemittel, bestehend aus einer Mischung aus eisenhaltigem Tonerdezement, Calciumsulfat, Portlandzement und ggf. Calciumhydroxid, dadurch gekennzeichnet, daß der eisenhaltige Tonerdezement einen Gehalt an 12 CaO · 7 Al₂O₃ von kleiner 5 Gew.-% aufweist. 5
2. Bindemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch das folgende Mischungsverhältnis: 10

— eisenhaltiger Tonerdezement:	40 bis 70 Gew.-%,	
— Calciumsulfat:	10 bis 40 Gew.-%,	
— Portlandzement:	0,5 bis 20 Gew.-% und	
— Calciumhydroxid:	0 bis 5 Gew.-%	15
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Calciumsulfatanteil des Bindemittels aus Calciumsulfatdihydrat (CaSO₄ · 2 H₂O) besteht.
4. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Calciumsulfatanteil aus Calciumsulfathalbhydrat (CaSO₄ · 1/2 H₂O) besteht. 20
5. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Calciumsulfatanteil aus Anhydrit (CaSO₄) besteht.
6. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Calciumsulfatanteil aus einer Mischung von CaSO₄ · 2 H₂O, CaSO₄ · 1/2 H₂O und/oder CaSO₄ besteht. 25
7. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Formulierung von pulverförmigen Spachtelmassen.
8. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Formulierung von pulverförmigen Estrichbindemitteln.
9. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Formulierung von pulverförmigen Belagsklebern. 30
10. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Formulierung von pulverförmigen Dünnbettmörteln. 35

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -